

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3222134号  
(P3222134)

(45) 発行日 平成13年10月22日 (2001. 10. 22)

(24) 登録日 平成13年 8 月17日 (2001. 8. 17)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 35/48

C 0 4 B 35/48

C

B 2 3 B 27/14

B 2 3 B 27/14

B

D 0 1 F 9/08

D 0 1 F 9/08

Z

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平3-513152

(86) (22) 出願日 平成 3 年 8 月 5 日 (1991. 8. 5)

(65) 公表番号 特表平6-500762

(43) 公表日 平成 6 年 1 月 27 日 (1994. 1. 27)

(86) 国際出願番号 P C T / E P 9 1 / 0 1 4 7 3

(87) 国際公開番号 W O 9 2 / 0 2 4 7 0

(87) 国際公開日 平成 4 年 2 月 20 日 (1992. 2. 20)

審査請求日 平成10年 7 月 1 日 (1998. 7. 1)

(31) 優先権主張番号 P 4 0 2 4 8 7 7 . 1

(32) 優先日 平成 2 年 8 月 6 日 (1990. 8. 6)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(31) 優先権主張番号 P 4 1 1 6 0 0 8 . 8

(32) 優先日 平成 3 年 5 月 16 日 (1991. 5. 16)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(73) 特許権者 999999999

セラシヴ ゲゼルシャフト ミット ベ  
シュレンクテル ハフツング イノヴェ  
イティヴズ ケラミケーエンジニアリン  
グ

ドイツ連邦共和国 プロヒンゲン ファブ  
リーク シュトラーセ 23-29

(72) 発明者 ブルガー, ヴォルフガング

ドイツ連邦共和国 D-7310 プロヒン  
ゲン ミュールハルデンヴェーク 75

(72) 発明者 ゲルンスハイマー, シュテファン

ドイツ連邦共和国 D-7316 ケンゲン  
ウンタードルフシュトラーセ 18

(74) 代理人 999999999

弁理士 矢野 敏雄

審査官 武重 竜男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 焼結成形体及びその使用

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 a) 酸化アルミニウム/酸化クロム-混晶  
より形成されたマトリックス材料 60~98 容量% 及び

b) マトリックス材料中に埋込まれた二酸化ジルコニウ  
ム 2~40 容量% よりなり、

c) 前記二酸化ジルコニウムが安定化酸化物として、二  
酸化ジルコニウムと安定化酸化物とより成る混合物に対  
して、10mol% より多く 15mol% までの、セリウム、プラ  
セオジム及びテルビウム 1 種以上の酸化物及び/又は 0.  
2~3.5mol% の酸化イットリウムを有し、この際

d) 安定化酸化物の添加量が、二酸化ジルコニウムが主  
として正方晶系変態で存在するように選択されていて、

e) 安定化酸化物を含有する二酸化ジルコニウム：酸化  
クロムのモル割合が 1000:1~20:1 であり、

f) 全ての成分の量が補充されて 100 容量% の焼結成形

2

体になっており、

g) 二酸化ジルコニウムが 2 μm 以下の粒度を有する  
ことを特徴とする焼結成形体。

【請求項 2】 a1) マトリックス材料 60~98 容量% [同材  
料は、

a2) 酸化アルミニウム/酸化クロム-混晶 67.1~99.2 及  
び

a3) 式  $SrAl_{1-x}Cr_xO_3$  (式中 x は 0.0007~0.045 の値に  
等しい) で示される混晶 0.8~32.9 容量% よりなる]

10 b) マトリックス材料中に埋込まれた二酸化ジルコニウ  
ム 2~40 容量% より成り、

c) 前記二酸化ジルコニウムが安定化酸化物として、二  
酸化ジルコニウムと安定過酸化物とより成る混合物に対  
して、10mol% より多く 15mol% までの、セリウム、プラ  
セオジム及びテルビウム 1 種以上の酸化物及び/又は 0.

2~3.5mol%の酸化イットリウムを含有し、この際  
d) 安定化酸化物の添加量が、二酸化ジルコニウムが主として正方晶系変態で存在するように選択されていて、かつ

e) 安定過酸化物を含有する二酸化ジルコニウム：酸化クロムのモル割合が1000:1~20:1であり、

f) 成分の量が補充されて100容量%の焼結成形体になっており、

g) 二酸化ジルコニウムが2  $\mu\text{m}$ 以下の粒度を有することを特徴とする焼結成形体。

【請求項3】マトリックス材料がさらに、同材料に対して2~25容量%、元素の周期表の第IV b族及び第V b族金属の1種以上の炭化物、窒化物及び窒化炭素も含有する請求項1又は2記載の焼結成形体。

【請求項4】二酸化ジルコニウムが少なくとも95容量%は正方晶系変態を有する、請求項1から請求項3までのいずれか1項記載の焼結成形体。

【請求項5】二酸化ジルコニウムは合わせて0~5容量%が立法晶系及び／又は単斜晶変態で存在する、請求項1から請求項4記載までのいずれか1項記載の焼結成形体。

【請求項6】1800より大きいビッカース硬度〔HV0.5〕を有する請求項1から請求項5までのいずれか1項記載の焼結成形体。

【請求項7】請求項1から請求項6までのいずれか1項記載の焼結成形体からなる、紙、織物及びシートを切断するための切断工具。

【請求項8】請求項1から請求項6までのいずれか1項記載の焼結成形体からなる、鋳鉄又は鋼材料を切削加工するための切削盤。

【請求項9】請求項1から請求項6までのいずれか1項記載の焼結成形体からなる、鋳鉄又は鋼材料を断続的切断するための切削盤。

【発明の詳細な説明】

#### 背景技術

ドイツ国特許出願公開第3608854号明細書には、ガラス又はガラスを含有するセラミックから成る建築部材を成形するための成型型用に酸化物セラミック材料を使用することが記載されている。マトリックス材料としては立方晶系及び正方晶系の酸化ジルコニウムの他に、酸化アルミニウム、酸化クロム、スピネル及びその量的組成に関しては未決定のAl-Cr-混合酸化物〔Al,Cr〕<sub>2</sub>O<sub>3</sub>も記載されている。マトリックス成分に関する個々の提案はどれも同程度のものであって、特定のマトリックス成分の選択のためにも、またマトリックス中に添加すべき、例えば二酸化ジルコニウムの量の割合に対しても教示が得られない。上に挙げた成分の他に、安定化酸化物、例えば酸化物セラミック材料に対して3.5~12mol%、好ましくは8~10mol%量の酸化イットリウム(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、6.0~16mol%、好ましくは8~14mol%量の酸化マ

グネシウム(MgO)及び3.5~12mol%、好ましくは8~10mol%量の酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)も存在してよい。多結晶質マトリックス中に埋込まれた粒子の粒度としては、0.005~5  $\mu\text{m}$ に相当する5~5000nmの大きさが挙げられる。

所謂“変態の強化された”セラミック組成物(この場合には酸化クロムを含有する酸化アルミニウム又は酸化クロムを含有するムライトから成る固溶体中の微細なZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>固溶体が記載されている)に対する他の提案は、国際公開85/01936中にあり、そこでは高温使用領域、例えばディーゼル機関及びガスタービンに関して提案されている。検討された3~30mol%の酸化クロムの割合、特に酸化クロム20mol%の割合は、二酸化ハフニウム10~20mol%の割合と相俟って、硬度の改良のため及び低い熱伝導率の調整のために有効である。酸化クロム及び二酸化ハフニウムの割合が増大すると、熱伝導率が低下する。著しい硬度の増大は比較的高い酸化クロム濃度-HfO<sub>2</sub> 20mol%に対して約20mol% -の場合に初めて認められる。該文書の実施例においては、埋込まれたZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>相の粒度に関しては5  $\mu\text{m}$ のオーダーが記載されており、正方晶系の変態が得られないのは、分散されたZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>の固溶体を十分な細かさで得ることができなかったことに帰せられる。該文書においては安定化酸化物の添加は記載されていない。得られた破壊靱性の値は5~約6.5MPamの範囲にある。

ヨーロッパ特許出願公開第199459号明細書は高い靱性のセラミック組成物に関し、二酸化ジルコニウム、部分安定化二酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム/二酸化ハフニウムの固溶体、部分安定化二酸化ジルコニウム/二三ハフニウムの固溶体、部分安定化二酸化ハフニウム及び二酸化ハフニウムと、金属酸化物、特に酸化イットリウムニオブ(YNbO<sub>4</sub>)又は酸化イットリウムタンタル(YTaO<sub>4</sub>)との共同作用を提案しており、その際混合酸化物のイットリウムイオンはまた一部分SE金属の陽イオン、例えばLa<sup>3+</sup>、Ce<sup>4+</sup>、Ce<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>によって交換されている。同明細書の他の変形によれば、記載されたセラミック合金、つまり例えばZrO<sub>2</sub>は、少なくとも5容量%の量のYNbO<sub>4</sub>の添加下に、例えば $\alpha$ -酸化アルミニウム又はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ムライト又は炭化チタンと混合せらる。この公知組成物の欠点は、製造されたセラミックの生成物においてNb又はTaを含有する混合酸化物に続いてもう一つの結晶粒界相が生じかつ多くの使用領域に関してなお十分でない高さの軟化点が生じる点にあることができる。

同様に米国特許第4770673号明細書は、混合金属酸化物1~4mol%を含有する二酸化ジルコニウム合金20~45%と硬質セラミック組成物55~80重量%とから成るセラミック切断工具を記載しており、この際混合金属酸化物は、YNbO<sub>4</sub>、YTaO<sub>4</sub>、MnNbO<sub>4</sub>、MTaO<sub>4</sub>及びこれらの混合物の群から成り、ここでMは、イットリウム陽イオンの

置換のために使用されておりかつ $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sc^{3+}$ 及び希土類金属イオン( $La^{3+}$ 、 $Ce^{4+}$ 、 $Ce^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $Sm^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Gd^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$ 、 $Ho^{3+}$ 、 $Er^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 、 $Yb^{3+}$ 及び $Lu^{3+}$ 及びそれらの混合物から成る)から選択されている陽イオンである。硬質セラミックとしては、酸化アルミニウム及び例えばシアロン(Sialon)、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ の他に $Al_2O_3-Cr_2O_3$ も該当し、この際約5mol%までの $Cr_2O_3$ が使用されている。この特許明細書の場合にもやはり欠点が生じる、すなわちニオブ又はタンタルを含有する混合酸化物の形の、 $ZrO_2$ に添加された合金成分によって、セラミック中に低すぎる軟化点範囲が生じる。

米国特許第4316964号明細書は、切削盤の製造にも使用される組成物に関し、同組成物は二酸化ジルコニウムに対して約0.5~5.5mol%の酸化イットリウム、0.5~10mol%の酸化セリウム、0.4~4mol%の酸化エルビウム及び0.5~5mol%の酸化ランタンの添加された、酸化アルミニウム95~5容量%及び二酸化ジルコニウム5~95容量%から成る。

ヨーロッパ特許出願公開第282879号により、切削盤として使用するためにも意図された焼結成形体は、ホイスカーを含有するマトリックスから成り、同マトリックスはさらに、例えば炭化珪素、窒化珪素、シアロン、酸化アルミニウム及び二酸化ジルコニウムから成る粒子も含有する。ホイスカーは前記粒子と同じ材料から成っていてもよい。ここでは、マトリックス材料としてはムライト及び酸化アルミニウムの他に二酸化ジルコニウムが挙げられる。さらに該焼結成形体は、常用の焼結剤、例えばマグネシウム、クロム又はイットリウムの酸化物も含有してよい。希土類酸化物のうちから、特に適当であるとして、ランタン、サマリウム、ガドリニウム、ジセプロニウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムの酸化物が挙げられる。10 MPa $m^{1/2}$ よりも大きい破壊靱性の値が記載されている。

ドイツ国特許出願公開第3529265号明細書からは、切断工具として使用するための靱性及び耐摩耗性の極めて高いセラミックが公知である。物質的組成は、炭化タン20~50重量%及び酸化アルミニウム18~79.9重量%の他に、焼結助剤0.1~2重量%を規定しており、同助剤は次の群: $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $NiO$ 、 $Th_2O_3$ 、 $AlN$ 、 $TiO_2$ 、 $TiCl_4$ 、 $Cr_2O_3$ 及び/又は希土類の少なくとも1種の酸化物から選択されている。希土類酸化物としては次のものが挙げられる: $Y_2O_3$ 、 $Dy_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 及び/又は $Tb_2O_3$ 。焼結助剤は粒子成長を防止するために役立ち、同助剤と一緒に、セラミックの焼結過程を促進する化合物を形成する。

ヨーロッパ特許出願公開第214291号明細書からは部分安定化二酸化ジルコニウム40~99mol%及び酸化アルミニウム1~60mol%を含有する焼結体が公知であり、同焼結体は、焼結助剤としてさらに焼結過程を加速するためのMn、Fe、Co、Ni、Cu及びZnの酸化物の少量を含有し

ている。65%以上の正方晶系相の割合を調整するためにイットリウム、マグネシウム、カルシウム又はセリウムの酸化物が提案されている。酸化イットリウムの添加すべき量としては1.3~4mol%が挙げられており、この量は全部又は一部分0.01~12mol%の量のその他の安定化酸化物によって交換されていてもよい。

ヨーロッパ特許出願公開第236507号明細書には、65%よりも多い正方晶系相を有していて、60~99mol%が酸化アルミニウムから成る高密度セラミック体中に含有された二酸化ジルコニウムが記載されている。この二酸化ジルコニウムを安定化するために、セラミック組成物に対して3mol%未満の $Y_2O_3$ 、12mol%未満の $MgO$ 又は $CaO$ 及び14mol% $CeO_2$ が提案されている。該材料は、焼結能力を改良し、粒子成分を抑制し、ひいては極めて高い密度を得るために、なおMn、Fe、Co、Ni、Cu及びZnの遷移金属の酸化物を含有しており、これらの金属はそのまま又は水酸化物、硝酸塩、塩化物等として出発組成物に添加されてもよい。前記の公知材料の場合には、多くの使用領域に関し、特に切削加工用切断工具の場合にまだ十分でない、最大1,750kg/mm $^2$ という硬度が欠点である。

米国特許第823359号明細書には、耐火性材料を製造するために、酸化アルミニウムに酸化クロムを加える(少なくとも10重量%の酸化クロムが使用される)ことが提案されている。また酸化アルミニウムの代りに、酸化アルミニウム/二酸化ジルコニウムから成る混合物も使用することができる。焼結前の、50 $\mu m$ まで許容される粒度から、耐火性粒子にとって望ましい比較的高い多孔率及び小さい破壊靱性を予想することができる。安定化酸化物を使用すること及び場合により使用される二酸化ジルコニウムが特定の変態中に存在することは記載されていない。米国特許第4792538号明細書によっても、耐火性粒子を製造するために、酸化クロムが酸化アルミニウム及び二酸化ジルコニウムと一緒に使用される。この場合酸化クロム量は5~25重量%であり、好ましくは16重量%から使用される。この場合には多孔率は約14~15%の範囲であり、安定化酸化物の添加及び特定の変態中の二酸化ジルコニウムの存在は記載されていない。

国際公開90/11980は、アルミン酸ストロンチウムから成る板状粒子が、 $SrO/Al_2O_3$ のモル割合0.02~0.2で、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ 又は主として $ZrO_2$ か成る、 $Al_2O_3$ と $ZrO_2$ との混合物がその中に埋込まれているセラミックに関する。得られる硬度の値は酸化アルミニウムの割合が高くても比較的低い。

公知の材料を改良し、高い強度水準を有しかつ良好な破壊靱性と同時に高い硬度とが組合わされている焼結成形体を提供する課題が依然として存在している。本発明は、前記要件を満足させかつその特性範囲により高い耐摩耗性を利用し、その結果得られる焼結成形体が切断工具として、特に切削盤として、特に鍛造材料及び鋼材料の切削加工用切削盤として適する焼結成形体を提供す

る。また他の課題は、断続的切削における切削盤として使用されうる焼結成形体を提案する点にある。

#### 発明の開示

ところで、前記課題の解決は全く特殊な組成を有する焼結成形体を要求することが判明した。本発明は、第一の実施態様によれば、安定化酸化物を含有する二酸化ジルコニウムを埋込むことによってセラミックマトリックス中に得られる変態強化の他に、マトリックスとして酸化アルミニウム／酸化クロムから成る混晶を提案する。さらに本発明は、マトリックス中に埋込まれた二酸化ジルコニウムと酸化アルミニウムと一緒に混晶を形成する酸化クロムとが特定のモル割合で相互に存在することを意図する。この手段によって第一に、特に良好な破壊靱性を得るために必要でありうる高い二酸化ジルコニウム含分の場合にも、従来は相応の二酸化ジルコニウム含分の場合に得られなかったような硬度値が得られる。他面において、低い二酸化ジルコニウム含分の場合には比較的低い酸化クロム含分も存在することができ、これによって材料の脆化が防止される。従って本発明は、その第一の実施態様によれば、前記課題の解決のために請求項1記載の結晶材料を提案する。

安定化酸化物を含有する二酸化ジルコニウム及び酸化クロムが特定のモル割合で存在すべきであるという記載は、必然的にその他の成分に関する特定の割合をもたらす。それというのも例えば、焼結成形体に対して二酸化ジルコニウムの含分が低下するに従って安定化酸化物の含分も減少するが、他方酸化アルミニウムの含分は増大するからである。焼結成形体の酸化アルミニウムに対して酸化クロムは0.004〜6.57重量%の量で存在しているが、この際酸化クロムと安定化酸化物を含有する二酸化ジルコニウムが前記のモル割合で存在していることに留意しなければならない。安定化酸化物のうち酸化セリウムが極めて好ましいことが判明した。

他の有利な実施態様によれば、焼結成形体のマトリックス材料の部分は少なくとも70容量%であり、酸化アルミニウムに対して0.01〜2.32重量%の酸化クロム含分を有する酸化アルミニウム／酸化クロム混晶から形成されており、二酸化ジルコニウム2〜30容量%がマトリックス中に埋込まれており、該二酸化ジルコニウムは、二酸化ジルコニウムと酸化イットリウムとから成る混合物に対して0.27〜2.85mol%の酸化イットリウムを含有し、二酸化ジルコニウム2μm未満の平均粒度で主として正方晶系変態中に存在している。二酸化ジルコニウムと酸化イットリウムとから成る混合物に対して0.27〜2.85mol%の酸化イットリウムの量は、二酸化ジルコニウムに対して0.5〜5.4重量%の酸化イットリウムに相当する。このような焼結成形体の場合には、酸化イットリウムを含有する二酸化ジルコニウムと酸化クロムとの間には370:1〜34:1のモル割合が存在する。

本発明の特に好ましい実施態様によれば、マトリックス

材料は、酸化アルミニウム／酸化クロム混晶及び式 $\text{SeAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 、[式中xは0.0007〜0.045の値を有する]で示される他の混晶から成る。また、その他の点では第一実施態様に相応するこの実施態様の場合にも、靱性増大効果は混晶マトリックス中に埋込まれた二酸化ジルコニウムに由来し、他方クロムの添加は二酸化ジルコニウム含分によって惹起される硬度の低下を防止することができる。さらに、酸化ストロンチウムの添加によって付加的に形成された、式 $\text{SrAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ の混晶は、高い温度でも焼結成形体にさらに改良された靱性を付与するという付加的効果も有する。従って高温の作用下でのこの焼結成形体の耐摩耗性も同様に改良される。この実施態様の場合にも、酸化セリウムが極めて適当であることが判った。

請求の範囲及び明細書中で使用される概念：混晶は単結晶の意味で理解すべきではなく、むしろ酸化アルミニウムもしくはアルミン酸ストロンチウム中の酸化クロムの固溶体を意味する。本発明による焼結成形体は多結晶質である。

他の実施態様によれば、焼結成形体の耐摩耗性は、該成形体中に元素の周期表の第IV族及び第V族の金属の一種以上の酸化物、窒化物又はカルボ窒化物2〜25容量%（マトリックス材料を基準にする）を埋込むことによって改良されうる。好ましくはこれらの硬質物質の含分は6〜15容量%である。特に窒化チタン、炭化チタン及びカルボ窒化チタンが好適である。

本発明の極めて好ましい他の実施態様によれば、安定化酸化物を含有する二酸化ジルコニウムのモル割合は、本発明の焼結成形体中に存在する二酸化ジルコニウム含分に依存して、低い二酸化ジルコニウム含分の場合にはまた少量の酸化クロムが存在するように調節される。この場合、二酸化ジルコニウム：酸化クロムのモル割合を、二酸化ジルコニウム2〜5容量%の範囲では1,000:1〜100:1、二酸化ジルコニウム5〜15容量%の範囲では200:1〜40:1、二酸化ジルコニウム15〜30容量%の範囲では100:1〜20:1、30〜40容量%の範囲では40:1〜20:1に調節するが極めて有利であると判明した。

本発明によれば、種として正方晶系変態の二酸化ジルコニウムを調節するためには、2μm以下の二酸化ジルコニウムの粒度の調節が必要である。また、5容量%の量まで許容される、立方晶系変態の二酸化ジルコニウムの含分の他に、なお少量の単斜晶系変態も許容されているが、この変態量は同様に最大5容量%の量を越えてはならず、好ましくは2容量%未満であり、極めて有利には1容量%未満であり、従って好ましくは90容量%より多くが正方晶系変態で存在している。

焼結成形体は、請求の範囲に記載された成分の他に、なお不可避免的に同伴された不純物（本発明の他の好ましい実施態様によれば0.5容量%以下である）のみを含有するので、焼結成形体は、酸化アルミニウム-酸化クロ

μ-混晶のみから、又はこの混晶と式 $\text{SrAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ の混晶から及び安定化酸化物を含有して、前記混晶から成るマトリックス中に埋込まれた二酸化ジルコニウムから成る。本発明による焼結成形体中には、酸化アルミニウム及び酸化マグネシウムと一緒に使用する場合に形成される、例えば結晶粒界相のような他の相又は従来技術から公知の、 $\text{YbO}_2$ 又は $\text{YTaO}_4$ のような物質の添加の場合に生じかつ十分に高くない軟化点を有する他の焼結相は存在しない。また、同様に他の相の形成をもたず、従来技術から公知のMn、Cu、Feの酸化物は、低い軟化点を生ぜしめ、その結果小さいへり強さを有する。従ってこれらの材料の使用は、本発明の場合には除外されている。二酸化ジルコニウムは、好ましくは30容量%以下の量で存在している。また二酸化ジルコニウムは好ましくは15容量%未満の量では存在していない。二酸化ジルコニウムが15~30容量%で存在する場合には、安定化酸化物を含有する二酸化ジルコニウムと酸化クロムとの間のモル割合は、極めて有利には40:1~25:1である。

極めて有利な他の実施態様によれば、正方晶系変態で存在する二酸化ジルコニウムの含分は95容量%よりも多く、この際立方晶系及び/又は単斜晶変態では合わせて5容量%までしか存在していない。埋込まれた二酸化ジルコニウムの粒度を0.2~1.5μmの範囲に保つのが極めて有利である。これに対して酸化アルミニウム/酸化クロム-混晶の0.8~1.5μmの範囲の平均粒度が好適であると判明した。さらに元素の周期表の第IV b族及び第V b族の金属の酸化物、窒化物及びカルボ窒化物を使用する場合には、これらの化合物は0.8~3μmの粒度で使用する。式 $\text{SrAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ で示される混晶の粒子は、5:1~15:1の範囲の長さ/厚さの比を有する。この場合核粒子の最大長さは12μmであり、その最大厚さは1.5μmである。

本発明による焼結成形体のピーカース硬度は、1,750 [HV<sub>0.05</sub>]よりも大きく、好ましくは1,800 [HV<sub>0.05</sub>]よりも大きい。

本発明による焼結成形体の微細構造は微小亀裂を含まず、1.0%以下の多孔率を有する。さらに該焼結成形体はホイイスカーも含有してよいが、炭化珪素から成るホイイスカーではない。

焼結成形体は、粒子成長阻止剤としてはしばしば使用される物質、例えば酸化マグネシウムを含有していない。

焼結の際 $\text{ZrO}_2$ 格子中に安定化酸化物が溶解して、その正方晶系変態を安定化する。焼結成形体を製造し、他の望ましくない相を含まない組織構造を得るためには、好ましくは高純度の原料、つまり99%よりも大きい純度を有する酸化アルミニウム及び二酸化ジルコニウムを使用する。好ましくは不純物の度合は著しく小さい。特に完成焼結成形体に対して0.5容量%よりも大きい $\text{SiO}_2$ の含分は望ましくない。この規則を除いて酸化ハフニウムは

不可避免的に二酸化ジルコニウムの内で最高2重量%の少量で存在する。

本発明による焼結成形体の製造は、酸化アルミニウム/二酸化ジルコニウム/酸化クロム及び安定化酸化物から成る混合物を常圧焼結するか熱プレスすることによって行う、またさらに酸化ストロンチウム及び/又は元素周期表の第IV b族および第V b族の金属の1種以上の窒化物、炭化物及びカルボ窒化物も添加されている前記成分の混合物を使用する。酸化イットリウム及び酸化クロムの添加は酸化イットリウムクロム( $\text{YCrO}_3$ )の形でいてもよい、他方酸化ストロンチウムの添加は好ましくはストロンチウムの塩の形で、特に炭化ストロンチウム( $\text{SrC}_2$ )として行ってもよい。この場合常圧焼結の概念は大気圧条件下、及び保護ガス仕上又は真空中での焼結を包含する。成形体を好ましくは先ず理論密度の90~95%に常圧で前焼結し、次に熱等静圧プレス又は蒸気圧焼結によって後圧縮する。これによって理論密度を99.9%より大きい値まで増大させることができる。

焼結成形体の有利な使用領域は、紙、織物及びシートを切断するための切断工具として使用することにある。しかし特に、該焼結成形体を、特に断続的切削で鋳鉄又は鋼材料を切削加工するための切削盤として使用するのが有利である。断続的切削は次のことを意味する、すなわち材料において多数の小さな平滑切削が時間的に連続的に行われ、この際切削盤が加工すべき材料に対する切削作用の間は著しく加熱され、次の切削作用前に短時間冷却され、こうして切削盤の熱の交互負荷が行われる。

次の実施例により本発明を説明する。

例1~18及び比較例:

種々のセラミック混合物を混合粉碎によって製造した。粉碎混合物に一時結合剤を加え、同混合物を次に噴霧乾燥した。次に噴霧乾燥混合物から生物体を成形し、表中の記載に応じて常圧結晶するか又は、前焼結しかつこれらにアルゴン下で蒸気圧焼結法を施す。表1には製造された焼結成形体の計算された組成が記載されている。

表1の最終横欄に記載されたマトリックス分(容量%)は、二酸化ジルコニウム及び安定化酸化物を除いて記載された組成物のすべての含分を包含する。

表2には、表1による例の試験結果をまとめてある。

表中の略語の意味は次のとおりである:

A:常圧焼結。

B:常圧前焼結、この焼結後アルゴン下で蒸気圧焼結する。

D:理論密度と比較した百分率密度。

E:弾性率。

$\sigma_{0.2}$ :曲げ強さ、4点法により測定(DIN51110)。

$K_{IC}$ :破壊靱性。

HV<sub>0.05</sub>:ピーカース硬度、DIN50113により測定。

$\sigma_{0.2, 1200^\circ\text{C}}$ :1,200°Cでの曲げ強さ、3点法により測

定。

$\sigma_{1.8 RT}$ :室温での曲げ強さ、3点法により測定(曲げ強さ $\sigma_{1.8 1,200}^{\circ}\text{C}$ に対する比較値)

第1図は本発明により有利に調整される $\text{ZrO}_2:\text{CrO}_3$ のモル割合を示すグラフであり、同モル割合は、点A、B、C、D、E、F、G、H、I、K、L、M及びNによって限定されている面に相当する。二酸化ジルコニウムが15~30容量%の量で存在する、本発明の極めて好ましい実施態様によれば、二酸化ジルコニウム:酸化クロムのモル割合は、点O、P、R及びQを有する四角形によって限定されている面によって特定されている。

第2図~第4図は、切削盤の熱変化テストの結果をグラフで示す。第2図では、酸化アルミニウムマトリックス中に正方晶系二酸化ジルコニウムが酸化マグネシウムの同時併用下に埋込まれている市販の切削盤における試験結果が示されている。

第3図は例11に相応し、第4図は例12に相応する。

第2図~第4図の中の記号の意味は次のとおりである。

Ck 45:鋼材料

vc:切削速度

f:送り

ap:切削深さ

ASB:摩耗ランドの幅よりも大きくない破砕が行われる時

点を表わす

第3図及び第4図から読取れる結果は、焼結成形体が本発明により切削盤として使用される場合、公知標準切削盤と比べて著しく改良された該焼結成形体の耐摩耗性を裏付けている。

第5図~第7図は、第2図~第4図で記載された熱変化テスト後の切削盤の縁の組織構造の写真である。ここで第5図及び第6図は4分の切削作用時間後の状態を示し、第7図は10分の切削作用時間後の状態を示す。第5図は例2に相応し、第6図は例10に相応し、第7図は例12に相応する。

第5図及び第6図は僅かな縦亀裂の形成を示し、横亀裂の発生は、漠然と認められるが、第7図からは横亀裂の発生は認められない。この事実から、熱変化の生じる場合にも実地に関して極めて有利な摩耗特性を予想することができる、それというのも自然に起る破壊脱落が回避され、それによって切削工程での製造信頼性が明らかに増大される。第6図からはなお比較的大きい横亀裂を予測することはできるけれども、第6図に基づく例10の試験結果は、硬度及び曲げ強さが高いにも拘らず、同時に極めて高い破壊靱性を示し、その結果この材料から成る焼結成形体は、前記の熱変化テストに比べて若干小さい熱交互負荷で切断使用のために著しく適切である。

表 1

重量%	比較例 1	比較例 2	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9
$Al_2O_3$	75	73.52	74.13	74.13	64.4	64.4	63.80	94.93	74.1	74.1	64.1
$Cr_2O_3$	-	-	0.87	0.87	0.59	0.59	1.22	0.05	0.9	0.9	0.9
$SrO$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$ZrO_2$	23.7	23.67	23.7	23.7	34.1	34.1	33.15	4.76	21.0	21.0	29.4
$Y_2O_3$	1.3	1.29	1.3	1.3	0.91	0.91	1.83	0.26	-	-	-
$CeO_2$	-	-	-	-	-	-	-	-	4.0	4.0	5.6
$Pr_2O_3$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$TiM$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$Nb_2O_5$	-	1.52	-	-	-	-	-	-	-	-	-
焼結法	A	B	A	B	A	B	B	B	A	B	A
マトリックス											
容量%	81.7	81.7	81.6	81.6	73.5	73.5	73.3	96.6	82.2	82.2	74.1

(7)

14

(続 き)

表 1

重量%	例 1 0	例 1 1	例 1 2	例 1 3	例 1 4	例 1 5	例 1 6	例 1 7	例 1 8
$Al_2O_3$	64.1	73.52	73.53	58.68	73.80	85	67.13	74.42	6.38
$Cr_2O_3$	0.9	0.85	0.86	1.20	0.40	0.10	0.87	0.55	0.79
$SrO$	-	0.79	0.79	0.12	0.8	4.69	0.69	-	0.64
$ZrO_2$	29.4	23.53	23.53	38.20	23.21	8.58	23.70	18.33	29.21
$Y_2O_3$	-	1.29	1.29	1.80	0.11	-	1.30	-	-
$CeO_2$	5.6	-	-	-	1.68	1.63	-	-	5.56
$Pr_2O_3$	-	-	-	-	-	-	-	6.70	-
$TiM$	-	-	-	-	-	-	6.31	-	-
$Nb_2O_5$	-	-	-	-	-	-	-	-	-
焼結法	B	A	B	B	B	B	B	B	B
マトリックス									
容量%	74.1	81.8	81.8	69	82	93.1	81.3	82.4	74.3

特許3222134

(8)

15

16



例 2

比較例 1 比較例 2 例 1 例 2 例 3 例 4 例 5 例 6 例 7 例 8 例 9

D[%]	99.1	99.5	99.3	99.8	98.0	99.1	99.7	100.0	99.6	100	98.1
E[GPa]	341	334	353	355	327	333	348	389	336	352	326
$\sigma_{10}$ [MPa]	536	511	572	689	613	720	829	464	691	812	572
$K_{10}$ [MPa $\cdot$ m]	4.92	5.81	5.4	6.1	6.5	6.8	5.7	4.4	6.6	7.3	6.7

(9)

HV $_{0.05}$	1692	1561	1990	2045	1771	1955	2021	2102	1892	1952	1860
--------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

$\sigma_{3B}$  RT

$\sigma_{3B}$ 1,200 $^{\circ}$ V	430	362	505
----------------------------------	-----	-----	-----

( 続 き )

例 2

19

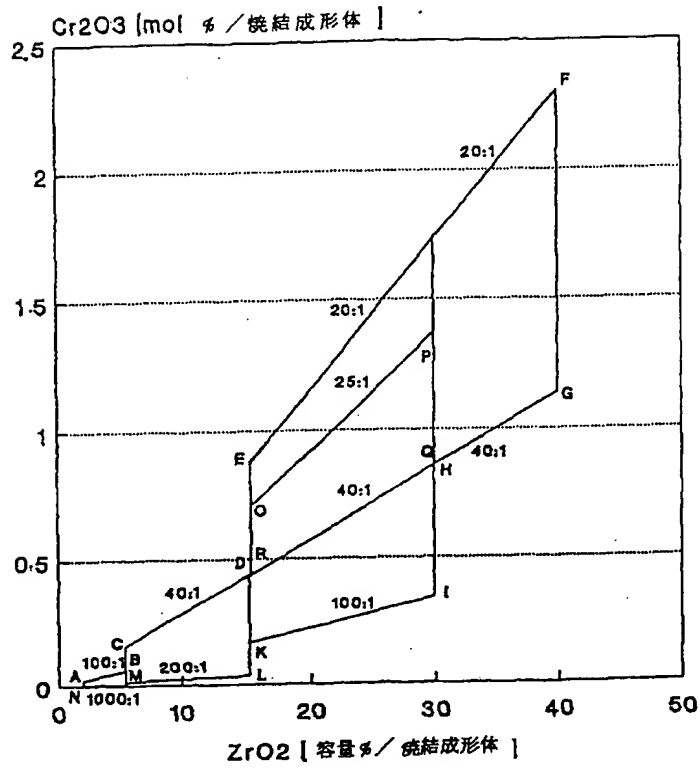
	例 1 0	例 1 1	例 1 2	例 1 3	例 1 4	例 1 5	例 1 6	例 1 7	例 1 8
D [%]	99.5	99.3	99.8	99.5	99.7	99.8	99.7	99.6	99.7
E [GPa]	335	339	338	317	342	363	374	342	319
$\sigma_{10}$ [MPa]	680	474	575	807	793	627	617	584	-
$K_{1c}$ [MP $\cdot$ m]	11.3	5.8	4.8	7.1	6.4	6.1	6.0	5.7	15.7
HV $_{0.05}$	1821	1829	1951	1827	1927	1948	2067	1897	1830
$\sigma_{JB RT}$	998	-	897						
$\sigma_{JB 1,200^\circ V}$	645	-	400						

(10)

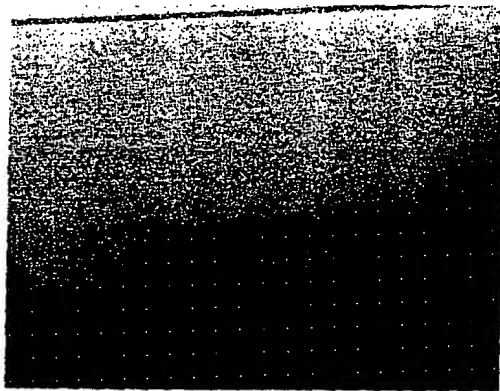
20

特許3222134

【第1図】

 $\text{ZrO}_2 : \text{Cr}_2\text{O}_3$  のモル割合

【第5図】



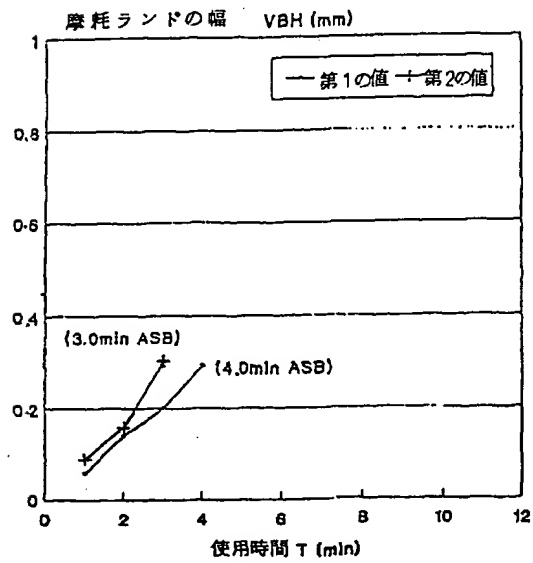
【第6図】



【第2図】

CK45 の熱変化テスト

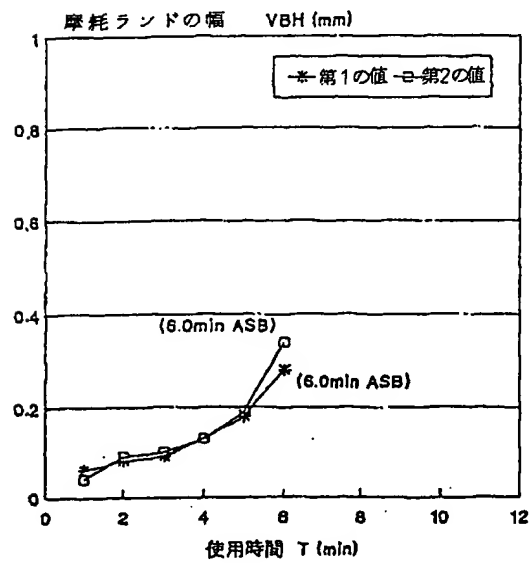
切削速度 - 1000m/min; 送り - 0.30mm/U; 切削深さ - 0.2mm



【第3図】

CK45 の熱変化テスト

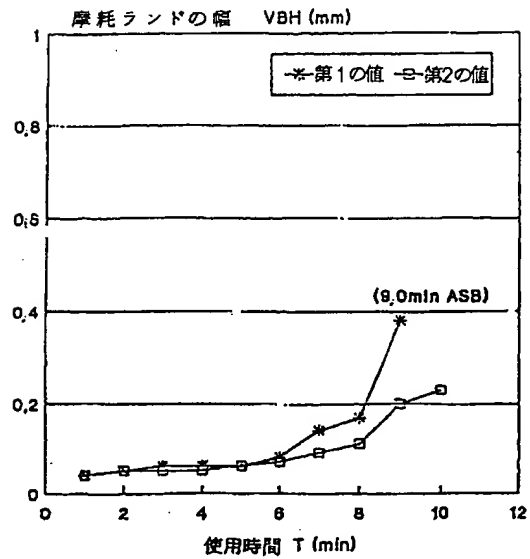
切削速度 - 1000 m/min; 送り - 0.30 mm/U; 切削深さ - 2.0 mm



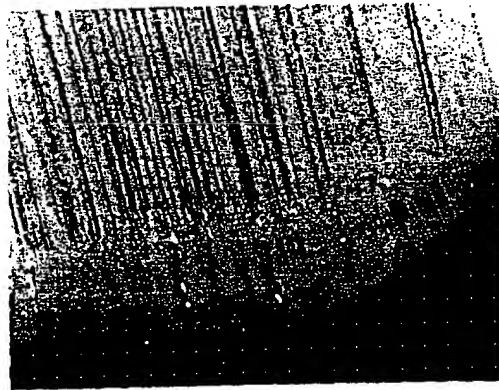
【第4図】

CK45 の熱変化テスト

切削速度-1000 m/min; 送り-0.30 mm/U; 切削深さ-2.0 mm



【第7図】



フロントページの続き

(72)発明者 アンデルシュ、ハンス  
ドイツ連邦共和国 D-7326 ハイニン  
ゲン シュトルツヴェーク 12

(72)発明者 フリーデリッヒ、キリアン  
ドイツ連邦共和国 D-7310 プロヒン  
ゲン タールヴェーク 34

(72)発明者 レーマン、ジークベルト  
ドイツ連邦共和国 D-7310 プロヒン  
ゲン ベートーヴェンシュトラッセ 40

(72)発明者    シュナイダー, ヨハネス  
                 ドイツ連邦共和国 D-7311 ホッホド  
                 ルフ    シュタイグエッカーシュトラッセ  
                 4

(72)発明者    フリバン, ミヒャエル  
                 ドイツ連邦共和国 D-7150 バックナ  
                 ング    ジュートシュトラッセ 19

(56)参考文献    特開 平 2 - 34556 (J P, A)  
                 特開 昭 64 - 3066 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B名)

C04B 35/00 - 35/22

C04B 35/42 - 35/49

CA (STN)

REGISTRY (STN)